



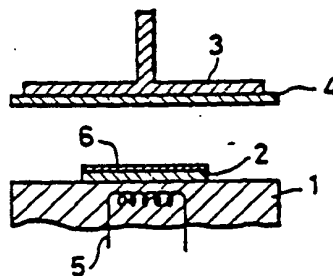
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 G11B 11/10, H01F 41/18	A1	(11) 国際公開 号 WO 85/ 02292 (43) 国際公開日 1985年5月23日 (23. 05. 85)
(21) 国際出願番号 PCT/JP84/00547 (22) 国際出願日 1984年11月15日 (15. 11. 84) (31) 優先権主張番号 特願昭58-216750 特願昭59-6134 特願昭59-55787 (32) 優先日 1983年11月17日 (17. 11. 83) 1984年1月17日 (17. 01. 84) 1984年3月23日 (23. 03. 84) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) [JP/JP] 〒541 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/ 出願人 (米国についてのみ) 三味 学 (GOMI, Manabu) [JP/JP] 〒272 千葉県市川市菅野6丁目10番3号 Chiba, (JP) 阿部正紀 (ABE, Masanori) [JP/JP] 〒146 東京都大田区西領町9丁目6番705号 Tokyo, (JP)	(74) 代理人 弁理士 土屋 勝 外 (TSUCHIYA, Masaru et al.) 〒160 東京都新宿区西新宿1丁目9番18号 永和ビル 土屋特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CH (欧州特許), DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), LU (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書	



(54) Title: METHOD OF MANUFACTURING PHOTOTHERMOMAGNETIC RECORDING FILM

(54) 発明の名称 光熱磁気記録膜の製造方法



(57) Abstract

A photothermomagnetic recording film manufacturing method in which a perpendicular-magnetization film of a Bi-substituted rare earth iron garnet is formed on a substrate by sputtering a target consisting of an oxide which contains at least Bi atoms, Fe atoms, and rare earth atoms, and then depositing the atoms constituting the oxide which have been released from the target by the sputtering on a substrate which is maintained at a temperature of at most 700°C. Thus it is possible to obtain a perpendicular-magnetization film of Bi-substituted rare earth iron garnet which has a large Bi-substitution quantity (x), and consequently has an extremely large Faraday rotation angle θ_F , a sufficiently large coercive force H_c , as well as a sufficiently small absorption coefficient α . Accordingly it is possible to manufacture a photothermomagnetic recording film which has extremely good photothermomagnetic recording characteristics. Moreover, since it is possible to select the quality of the substrate on which the photothermomagnetic recording film is to be formed, the method is extremely advantageous from the manufacturing point of view.

(57) 要約

本発明に係る光熱磁気記録膜の製造方法は、Bi置換希土類鉄ガーネットから成る垂直磁化膜を基板上に形成するようにした光熱磁気記録膜の製造方法において、少なくともBi原子、Fe原子及び希土類原子を含む酸化物から成るターゲットをスパッタし、このスパッタにより前記ターゲットより離脱した前記酸化物の構成原子を700以下に保持された前記基板上に被着させることによって前記Bi置換希土類鉄ガーネットから成る垂直磁化膜を形成するようにしている。

このようにすることによって、Bi置換量 x が大きく、このためファラデー回転角 θ_F が極めて大きいと共に保磁力 H_c が十分に大きく、また吸収係数 α が十分小さいBi置換希土類鉄ガーネット垂直磁化膜を得ることができるので、極めて良好な光熱磁気記録特性を有する光熱磁気記録膜を製造することができる。しかも光熱磁気記録膜を形成すべき基板の材質を種々に選ぶことができるので、製造上極めて有利である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	NL	マリー
AU	オーストラリア	GA	ガボン	NR	モーリタニア
BB	バルバドス	GB	イギリス	NW	マラウイ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NL	オランダ
BR	ブラジル	IT	イタリア	NO	ノルウエー
BG	ブルガリア	JP	日本	RO	ルーマニア
CF	中央アフリカ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SD	スーダン
CG	コンゴ	KR	大韓民国	SE	スウェーデン
CH	スイス	LI	リヒテンシュタイン	SN	セネガル
CN	カメルーン	LK	スリランカ	SU	ソビエト連邦
DE	西ドイツ	LU	ルクセンブルグ	TD	チャード
DK	デンマーク	MC	モナコ	TC	トーゴ
FI	フィンランド	MG	マダガスカル	US	米国

明 細 書

光熱磁気記録膜の製造方法

技術分野

本発明は、Bi置換希土類鉄ガーネットから成る垂直磁化膜を基板上に形成するようにした光熱磁気記録膜の製造方法に関する。

背景技術

近年、希土類鉄ガーネット $R_3(Fe,M)_5O_{12}$ の R の一部を Bi で置換した鉄ガーネット $R_{3-x}Bi_x(Fe,M)_5O_{12}$ が光熱磁気記録材料として注目されている。ここで、R は希土類元素を、M は Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Ti^{3+} 、 $(Co^{2+} + Ti^{4+})$ その他の 3 価の原子又は 3 価と等価な原子価となるような原子の組合せを意味する。この Bi 置換希土類鉄ガーネットは、R の一部を Bi で置換することにより、吸収係数 α をあまり大きくすることなくファラデー回転角 θ_F を大きくすることができるという性質を有し、光熱磁気記録材料として一般に優れたものである。

このような性質を有する Bi 置換希土類鉄ガーネットの光熱磁気記録材料としての性能を高めるためには、Bi 置換量 x を大きくしてファラデー回転角 θ_F を大きくすればよい。従来、希土類鉄ガーネットの焼結体においては、Bi の固溶限界はその結晶構造の十二面体位置の 50% であることが知られており、Bi 置換量 x の大きな単結晶膜を得ることが試みられてきた。

即ち、上述の高濃度 Bi 置換希土類鉄ガーネット薄膜は、例えば J. J. A. P.、19、2105 (1980) に述べられているように、通常、液相エピタキシャル法 (LPE 法) によって製造さ

れていた。しかしながら、上記液相エピタキシャル法によって製造されかつ組成式が $\text{Bi}_{0.6}\text{Sm}_{1.2}\text{Er}_{1.2}\text{Ga}_{1.0}\text{Fe}_{4.0}\text{O}_{12}$ と推定された磁性薄膜のファラデー回転角 θ_F は、その値が最大になると思われる波長 $\lambda = 500 \text{ nm}$ 程度の光に対しても約 $2.4^\circ/\mu\text{m}$ と実用に適さない低い値であった。

また、従来、Bi置換希土類鉄ガーネット薄膜を形成するための基板としては、単結晶のガドリニウム・ガリウムガーネット $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 基板（以下GGG基板と称する）が通常用いられているが、より生産性の良好なガラス基板等の非晶質基板上にも高濃度Bi置換希土類鉄ガーネット薄膜を形成することのできる製造方法が望まれていた。このような要求を満たすために、従来より種々の試みがなされているが、非晶質基板を用いて現在までに得られているBi置換希土類鉄ガーネット薄膜はその表面と平行な方向に磁化が存在する多結晶の面内磁化膜であり、光熱磁気記録材料として好ましい垂直磁化膜は未だ得られていない。

発明の開示

本発明は、従来法における上述のような種々の欠点を是正した光熱磁気記録膜の製造方法を提供することを目的とする。

本発明は、従来のLPE法においては 800°C 程度の高温で薄膜の成長を行う必要があるが、Biの蒸気圧は 800°C においては1 Torr程度と極めて高いためにLPE法による薄膜形成時に融液からBiが選択的に蒸発してしまうという問題があり、このためBiを高濃度に含ませたBi置換希土類鉄ガーネット薄膜の作製にはLPE法は適さないという考えに基づいてなされたものである。事実、本発明者等の推定によると、GGG基板を用いる通常のLPE法により現在までに得られている単結晶薄膜中のBi置換量 x は、希土類鉄ガ-

ネットの十二面体位置の高々20%程度であった。

本発明に係る光熱磁気記録膜の製造方法は、Bi置換希土類鉄ガーネットから成る垂直磁化膜を基板上に形成するようにした光熱磁気記録膜の製造方法において、少なくともBi原子、Fe原子及び希土類原子を含む酸化物から成るターゲットをスパッタし、このスパッタにより前記ターゲットより離脱した前記酸化物の構成原子を700以下に保持された前記基板上に被着させることによって前記Bi置換希土類鉄ガーネットから成る垂直磁化膜を形成するようにしたことを特徴としている。このようにすることによって、Bi置換量 x が大きく、このためファラデー回転角 θ_F が極めて大きいと共に保磁力 H_c が十分に大きく、また吸収係数 α が十分小さいBi置換希土類鉄ガーネット垂直磁化膜を得ることができるので、極めて良好な光熱磁気記録特性を有する光熱磁気記録膜を製造することができる。しかも光熱磁気記録膜を形成すべき基板の材質を種々に選ぶことができるので、製造上極めて有利である。

上記少なくともBi原子、Fe原子及び希土類原子を含む酸化物から成るターゲットとしては、一般的には組成式 $(Bi_2O_3)_x (R_2O_3)_y (Fe_2O_3)_z (M_2O_3)_u$ で示されるターゲットを例示することができる。ここで上記式中 $0 < x \leq 3/2$ 、 $0 < y \leq 3/2$ 、 $0 < z < 5/2$ 、 $0 \leq u \leq 5/2$ であり、 R はY、Sm等の希土類元素であり、 M は Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Ti^{3+} 、 $(Co^{2+} + Ti^{4+})$ 等である。

上記ターゲットのうち、 $0 < y \leq 3/2$ かつ $1 < (2/3)x + y \leq 3/2$ かつ $3/2 < z \leq 5/2$ かつ $z + u = 5/2$ で示されるターゲットが好まれる。

また上記ターゲットとしては、取扱いが容易な焼結体であることが好まれるが、焼結体に限らず例えば上述の組成式で示される元素

をそれぞれ含む混合物であってもよい。

ここで、上記スパッタ法により形成される薄膜がガーネット構造のBi置換希土類鉄ガーネットとなるためには、一般的に言って薄膜組成が $\text{Bi}_a \text{R}_b (\text{Fe}, \text{M})_5 \text{O}_{12}$ ($0 < a \leq 3$ 、 $2 < a + b \leq 3$)と表されることが必要とされる。ここで、 $a + b$ が2以下となると欠陥が多すぎてガーネット構造とならない。一方、上記スパッタ法により形成される薄膜中のBiは、スパッタ時に生ずるBiの飛散により、ターゲット中のBi含有量よりも低い値となる。本発明者等が行っているスパッタ法の条件においては、膜中に取り込まれるBiの量はターゲット中に含有されているBiの量の約2/3と推定された。

そこで、従来報告された固溶限界以上にまでBiを含んだ薄膜を得るためには、Biを多く含んだターゲットを使用することによりBiを多く含んだ薄膜が得られるので、Biをより多く含んだターゲット、例えば $\text{Bi}_a \text{R}_b (\text{Fe}, \text{M})_5 \text{O}_{12}$ ($1.5 < a \leq 9/2$ 、 $2 < (2/3) a + b \leq 3$)等を用いることが好まれる。上記組成式で示されるターゲットは、多結晶焼結体の形態にしようとする場合は、ガーネット構造の単一相とはならず、多相共存の形態となるが、Bi含有量が多いので好まれて使用される。なかでも希土類元素Rに対するBi置換量 x は2以上であることが好まれる。

本発明に係る光熱磁気記録膜の製造方法は、上記ターゲットをスパッタし、このターゲットの構成原子を700℃以下に保持された基板上に被着させるものであるが、700℃よりも高い温度に基板を保持するとBiの蒸気圧が高くなるために本発明の目的とするBi置換量 x の大きな薄膜を得ることができない。

本発明に係る光熱磁気記録膜の製造方法についてさらに詳しく述べると、光熱磁気記録膜の製造に使用する基板の材質及び製造され

る薄膜の性質により、次の2つの場合に分けられる。すなわち、第1に基板として(111)方位のGGG基板を使用して、このGGG基板上にBi置換希土類鉄ガーネット単結晶薄膜を形成する場合、第2にガラス等の非晶質基板を含めた任意の基板を使用してこの基板上にBi置換希土類鉄ガーネットの多結晶の垂直磁化膜を形成する場合に分けられる。

上記GGG基板を用いて単結晶薄膜を得る場合、基板温度は350～700℃であることが必要とされる。ここで、基板温度が350℃よりも低いと、形成される薄膜が非晶質となってしまって単結晶薄膜を得ることができない。また上記範囲の基板温度において $\text{Bi}_a\text{R}_b(\text{Fe}, \text{M})_{50.2}(0 < a \leq 9/2, 2 < (2/3)a + b \leq 3)$ 等で示されるターゲットをスパッタすることによりBi置換希土類鉄ガーネット単結晶薄膜を得ることができるが、得られた単結晶薄膜の磁気特性をさらに良好なものとするために例えば再加熱及び徐冷といった熱処理を行うことも可能である。

上記基板としてガラス等の非晶質基板や金属、半導体、絶縁体等の任意の基板を用いて多結晶のBi置換希土類鉄ガーネット垂直磁化膜を製造するためは、基板温度を500℃以下として一旦、Bi置換希土類鉄ガーネット相当の組成を有する非晶質の薄膜（結晶化によってBi置換希土類鉄ガーネットとなる組成を有する非晶質薄膜）を形成し、次いで熱処理を行うことによってこの非晶質薄膜を結晶化させることが必要である。

ここで上記単結晶基板以外の任意の基板（例えばガラス基板）に500℃より高い基板温度でスパッタを行うと、非晶質薄膜が得られず、表面荒れを起こした結晶性の磁性薄膜が直接形成されてしまう。しかし、非晶質薄膜を一旦形成し、次いで熱処理を行ってこの

薄膜を結晶化させると表面荒れの少ない多結晶のBi置換希土類鉄ガーネット垂直磁化膜を得ることができる。

次に上記多結晶のBi置換希土類鉄ガーネット垂直磁化膜の製造方法についてさらに詳しく述べると、上記非晶質薄膜を形成後にこの非晶質薄膜上に保護膜を形成する場合及び保護膜を形成しない場合の2通りの場合が考えられる。

上記非晶質薄膜上に保護膜を形成せずに熱処理を行う場合は、非晶質薄膜形成時の基板温度を300～500℃、さらに望ましくは400～450℃とすることが好まれる。ここで、基板温度を300℃未満として形成した非晶質薄膜は、熱処理によって表面荒れを起こした磁性薄膜が得られ易いので好ましくない。

また上記非晶質薄膜上に保護膜を設けることは、熱処理による結晶化の際の表面荒れ及びBiの蒸発等を防止し、より平滑な表面の垂直磁化膜が得られる。

ここで、基板温度は500℃以下であることが前記理由により必要である。また上記保護膜としては、例えば700℃程度の熱処理温度で薄膜と反応しない膜であれば種々の膜を使用することができ、例えば SiO_2 、 ZnO 、 TiO_2 、 CeO_2 等の酸化物膜、 Si_3N_4 等の窒化物膜、 BaF_2 、 CaF_2 等のフッ化物膜等が挙げられる。また保護膜の膜厚は、500Å以上であることが好まれる。

上記非晶質薄膜の結晶化のために行う熱処理は、500～900℃の温度で行うことが好ましい。熱処理温度が500℃より低いと、結晶化が起こりにくいために好ましくなく、熱処理温度が900℃よりも高いと薄膜中のBiの蒸発が起きたり、基板と薄膜との反応が起きたりするので好ましくない。

図面の簡単な説明



第1図は本発明の第1実施例をその実施に用いた高周波スパッタリング装置と共に示す断面図である。

第2図及び第3図は本発明の第1実施例により製造された $(Y,Bi)_3$ 、 $(Fe,Al)_5O_{12}$ 単結晶薄膜のファラデー回転角 θ_F 及び保磁力 H_c の基板温度依存性をそれぞれ示すグラフである。

第4図及び第5図は第2図及び第3図の試料5及び3についてのファラデー回転角 θ_F の光の波長依存性をそれぞれ示すグラフである。

第6図は第2図及び第3図の試料5についての吸収係数 α の光の波長依存性を示すグラフである。

第7図は第2図及び第3図の試料5についてのファラデー回転角 θ_F の温度依存性を示すグラフである。

第8図は第2図及び第3図の試料4についてのヒステリシス特性を示すグラフである。

第9図～第11図は第2図及び第3図の試料5における3種類の異なる膜厚についてのヒステリシス特性を示すグラフである。

第12図は本発明の第2実施例をその実施に用いた高周波スパッタリング装置と共に示す断面図である。

第13図は本発明の第2実施例により製造された $(Y,Bi)_3(Fe,Al)_5O_{12}$ 薄膜のヒステリシス特性を示すグラフである。

第14図は本発明の第3実施例をその実施に用いた高周波スパッタリング装置と共に示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下本発明に係る光熱磁気記録膜の製造方法を $(Y,Bi)_3(Fe,Al)_5O_{12}$ で表されるBi置換希土類鉄ガーネット薄膜の製造に適用した実施例につき図面を参照しながら説明する。なおこの $(Y,Bi)_3(Fe,Al)_5$

$\text{O}_{1.2}$ は、イットリウム鉄ガーネット $\text{Y}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7.2}$ (YIG) において、Yの一部をBiで置換すると共にFeの一部をAlで置換したものである。なおこの場合、Yの一部をBiで置換することによって、吸収係数 α をあまり増大することなくファラデー回転角 θ_F を高めることができ、Feの一部をAlで置換することによって、吸収係数 α を減少させると共に飽和磁化を小さくして垂直磁化膜を得られやすくし、またキュリー温度も下げることができる。

まず本発明の第1実施例を第1図に基づいて説明する。

第1図に示すように、高周波スパッタリング装置の試料台を兼用するステンレス製の電極板1の上に(111)方位の単結晶GGG基板2を載置すると共に、電極板3にターゲット4を取り付ける。なおこのターゲット4は、組成式 $\text{Bi}_{2.0}\text{Y}_{1.0}\text{Fe}_{3.8}\text{Al}_{1.2}\text{O}_{12}$ で表される多相共存の多結晶の鉄ガーネットの円盤状焼結体から成っている。また上記電極板1にはヒータ5が設けられているので、上記GGG基板2はこの電極板1を介して上記ヒータ5によって所定温度に加熱される。

次にスパッタリング装置内を所定の真空度に排気した後、このスパッタリング装置内にArと O_2 との混合ガス (Ar : O_2 = 9 : 1) を7 Pa程度まで導入する。真空度が安定した状態で、電極板1と電極板3との間に所定の高周波電圧を印加してグロー放電を開始させる。この放電で生じた Ar^+ イオンはターゲット4の表面をスパッタし、このスパッタにより上記ターゲット4からBi, Y, Fe, Al, O等の原子が離脱する。これらの離脱した原子は、所定温度に加熱された上記GGG基板2上に被着し、このGGG基板2上に $(\text{Y,Bi})_2(\text{Fe,Al})_2\text{O}_{12}$ の単結晶薄膜6がエピタキシャル成長する。なおスパッタに用いる電力を110Wとし、またスパッタ時間を5時間とした場合、

得られた薄膜 6 の厚さは $1.5 \mu\text{m}$ であった。

次に上記薄膜 6 をこの薄膜 6 が被着した上記 G G G 基板 2 と共に所定条件でアニールしてこの薄膜 6 中の歪みを除去する。なお上述のようにして得られた薄膜 6 が単結晶であることは、X 線回折によって確認された。

上述の第 1 実施例により製造された単結晶薄膜 6 は、光学顕微鏡による観察の結果、唐草模様状の磁区構造を有し、極めて良好な磁性薄膜であることが明らかにされ、また第 2 図～第 11 図に示すような優れた特性を有することが測定によって明らかにされた。以下順を追ってこれらの測定結果について述べる。なお第 2 図、第 7 図～第 11 図に示されているファラデー回転角 θ_F を測定するに際し、光源としては He-Ne レーザー（波長 6328 \AA ）を用いた。また測定は、上記薄膜 6 に光を透過させて行った。なお、第 7 図のキュリー点の測定は、薄膜 6 上に反射膜としての Al 膜を形成して成る G G G 基板 2 の三層構造の試料について行った。

第 2 図及び第 3 図は 420°C 、 470°C 、 490°C 、 510°C 、 550°C 、 620°C の各基板温度で製造した薄膜 6（各々の試料に 1～6 の番号を付す）のファラデー回転角 θ_F 及び保磁力 H_c をそれぞれ示したグラフである。第 2 図に示すように、G G G 基板 2 の温度が $420 \sim 620^\circ\text{C}$ の場合に製造された薄膜 6 のファラデー回転角 θ_F は、アニール後の値で $1 \sim 2.75$ 度であった。なおアニールは空気中で行い、試料 1、2 については 640°C 、5 時間、試料 3～6 については 740°C 、5 時間とした。このように、本実施例により製造された薄膜 6 のファラデー回転角 θ_F の値は、既述の L P E 法により製造された Bi 置換希土類鉄ガーネット薄膜のファラデー回転角 θ_F が例えば 0.5 度程度であるのに比べて極めて大きい。

またX線による薄膜6の結晶格子定数の測定結果より、本実施例の薄膜6には固溶限界（十二面体位置の50%）までBiが固溶していることが判明したので、Biの大量置換により大きなファラデー回転角 θ_F が得られていることが明らかとなった。

また本実施例の薄膜6の保磁力 H_c は、第3図に示すように140～350 Oeと十分に大きな値であった。

なお第2図及び第3図には、アニール後の薄膜6のファラデー回転角 θ_F 及び保磁力 H_c のデータの他に、参考データとしてスパッタ直後の薄膜6のファラデー回転角 θ_F 及び保磁力 H_c の値も示してある。なおこれらの第2図及び第3図中の試料6（基板温度620℃）の膜厚は2.0 μm （スパッタ時間は7時間）であり、それ以外の5つの試料（基板温度420～550℃）の膜厚は1.5 μm である。

第4図に試料5（基板温度550℃）のファラデー回転角 θ_F の波長依存性を、また第5図に試料3（基板温度490℃）のファラデー回転角 θ_F の波長依存性を示す。これらの図に示すように、波長0.4～0.7 μm の光に対するファラデー回転角 θ_F はアニール後の値で、試料5で1～10度、試料3で1～20度であって、いずれも極めて大きい。また両試料とも、特に0.5 μm 付近においてファラデー回転角 θ_F が著しく大きくなっていることがわかる。なお第4図においては、スパッタ直後の薄膜6についての測定結果を参考データとして併せて示した。

次に前記試料5について光の波長に対する薄膜6の吸収係数 α の依存性を第6図に示す。この図より試料5の吸収係数 α は波長0.55 μm 以上の可視光に対して十分小さく、この波長領域の光に対してはほとんど透明であること及び0.5 μm 付近に吸収端が存在するこ

とがわかる。

第7図に前記試料5のファラデー回転角 θ_F の温度依存性のデータを示す。この図より試料5のファラデー回転角 θ_F は室温から170℃付近まで、温度Tの増加と共に単調に減少することがわかる。そしてこの第7図からキュリー温度 T_c が164℃であることもわかる。なお $T = 160 \sim 200$ ℃においてファラデー回転角 θ_F がなだらかに変化しているのは、薄膜6の内部の残留歪やFe, Al原子の無秩序配列等に起因するものと考えられる。

第8図に試料4（基板温度510℃）のファラデー回転角 θ_F の膜面に垂直な方向の磁界Hに対するヒステリシス特性を測定した結果を示す。この図に示すように、ヒステリシス特性はアニール前後で変化し、またアニールによりファラデー回転角 θ_F が増加していることがわかる。

次に第9図～第11図は、試料5の中央部（膜厚 $1.5 \mu m$ ）と試料周辺の膜厚の低下部分（膜厚 $1.2 \mu m$ 及び $0.9 \mu m$ ）の3種類の異なる膜厚、即ち膜厚1.5, 1.2, $0.9 \mu m$ のアニール後の薄膜6についてそれぞれのヒステリシス特性を測定した結果であり、これらの図から膜厚が小さい程ループの角形性が良くなり、特に膜厚が $1 \mu m$ 以下の場合には光熱磁気記録材料として極めて好ましいヒステリシス特性を示すことがわかる。

以上の種々の測定データから明らかなように、上述の第1実施例により製造された $(Y, Bi)_3(Fe, Al)_5O_{12}$ 単結晶薄膜6はファラデー回転角 θ_F が極めて大きいと共に保磁力 H_c も十分大きく、また吸収係数 α も十分小さく、光熱磁気記録材料として極めて好ましい性質を有している。

次に本発明の第2実施例を第12図に基づいて説明する。



まず第12図に示すように、基板として非晶質の石英ガラス基板7を用い、この石英ガラス基板7を440℃に加熱した状態において、第1実施例と同様のターゲット4を用い、第1実施例と同様の条件でこのターゲット4のスパッタを行うことによりこの石英ガラス基板7上に $(Y,Bi)_3(Fe,Al)_5O_{12}$ の薄膜6を形成する。この状態においては、この薄膜6は非晶質である。なおスパッタに用いる電力を110Wとし、またスパッタ時間を2時間30分とした場合、得られた薄膜6の厚さは $0.8\mu m$ であった。

次に上述のように形成された薄膜6を石英ガラス基板7と共に空气中において700℃、3時間熱処理し、薄膜6の結晶化を行った。

上述の第2実施例により製造された薄膜6の結晶性をX線回折により調べたところ、優勢方位のない多結晶であることが判明した。しかし、光学顕微鏡による観察の結果、多結晶であるにもかかわらず薄膜6は唐草模様状及びバブル状の磁区構造を有し、また次のような優れた特性を有する極めて良好な垂直磁化膜であることが測定によって明らかにされた。

即ち、第13図に示すように、膜面に垂直な方向の磁界Hに対する薄膜6のファラデー回転角 θ_F のヒステリシス特性を測定したところ、角形性が良好なループが得られ、磁気トルク測定から垂直磁化膜であることが判明した。またファラデー回転角 θ_F は約1.5度と極めて大きく、また保磁力 H_c も約200Oeと十分に大きい。このように、薄膜6は光熱磁気記録材料として極めて好ましい性質を有していることがわかる。なお第13図に示すような優れた特性を有する垂直磁化膜が得られていることから、薄膜6中にはより大きな垂直磁気異方性を付与するBiが固溶限界程度まで固溶していることが推定される。なお第13図において、ファラデー回転角 θ_F

測定用の光源としては、He - Ne レーザー（波長 6 3 2 8 Å）を用いた。また測定は、上記薄膜 6 に光を透過させて行った。

またこのようにして作製された薄膜 6 は表面の荒れが比較的少なく、光熱磁気記録膜として使用するに耐える表面状態であった。

このように、この第 2 実施例によれば、生産性の良好な石英ガラス基板を用いて、多結晶であるにもかかわらず良好な垂直磁化特性を有する高濃度 Bi 置換希土類鉄ガーネット薄膜を得ることができる。

またこの第 2 実施例により製造された磁性薄膜は、この磁性薄膜上に反射膜を直接形成することができるため、比較的低い強度の光で書込みが可能な光熱磁気記録体とすることが可能である。

次に本発明の第 3 実施例を第 1 2 図及び第 1 4 図に基づいて説明する。

まず第 2 実施例と同様なスパッタ法により、4 4 0 °C に加熱されている石英ガラス基板 7 上に第 1 2 図に示すように $(Y, Bi)_3(Fe, Al)_5O_{12}$ の膜厚 0.8 μm の非晶質薄膜 6 を形成する。

次に第 1 4 図に示すように、電極板 1 に取り付けられているターゲット 4 を SiO_2 から成るターゲット 8 と交換した後、このターゲット 8 を用いて上述と同様のスパッタを行うことにより、上記薄膜 6 上に SiO_2 膜 9 を形成する。なおこの際、石英ガラス基板 7 は室温に保持しておく。またスパッタに用いる電力を 2 0 0 W とし、スパッタ時間を 3 0 分とした場合、得られた SiO_2 膜 9 の厚さは 0.5 μm であった。

次に上述のように形成された石英ガラス基板 7、薄膜 6 及び SiO_2 膜 9 から成る三層構造の試料を空気中において 7 0 0 °C、3 時間の条件で熱処理する。

このようにして製造された薄膜 6 は、第 2 実施例により製造され

た薄膜 6 と同様に、優勢方位のない多結晶であることが X 線回折により判明し、また多結晶であるにもかかわらずこの薄膜 6 は唐草模様状及びバブル状の磁区構造を有することが光学顕微鏡による観察により確認され、さらに第 1 3 図と実質的に同一の優れた特性を有する極めて良好な垂直磁化膜であることが測定により明らかとなった。また本実施例においては、 SiO_2 膜 9 から成る保護膜の存在によって上記熱処理中に薄膜 6 中に含有されている Bi 等の薄膜構成原子が外方拡散（アウトディフュージョン）すること及び薄膜 6 の表面の荒れを防止することができると共に、薄膜 6 の結晶粒の成長を抑えることができる。

このように、上述の第 3 実施例によれば、第 2 実施例と同様に特性が極めて良好な多結晶の垂直磁化膜を生産性の良好な石英ガラス基板 7 上に得ることができるのみならず、保護膜としての SiO_2 膜 9 により、結晶化のための熱処理による薄膜 6 の表面の荒れ等の悪影響を第 2 実施例よりも効果的に防止することができるという利点がある。また SiO_2 膜 9 により熱処理時に薄膜 6 から Bi が蒸発するのが防止されるので、この分だけ第 2 実施例に比べて熱処理温度を高くすることもできる。

請 求 の 範 囲

1、Bi置換希土類鉄ガーネットから成る垂直磁化膜を基板上に形成するようにした光熱磁気記録膜の製造方法において、少なくともBi原子、Fe原子及び希土類原子を含む酸化物から成るターゲットをスパッタし、このスパッタにより前記ターゲットより離脱した前記酸化物の構成原子を700℃以下に保持された前記基板上に被着させることによって前記Bi置換希土類鉄ガーネットから成る垂直磁化膜を形成するようにしたことを特徴とする光熱磁気記録膜の製造方法。

2、前記ターゲットが $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x (\text{R}_2\text{O}_3)_y (\text{Fe}_2\text{O}_3)_z (\text{M}_2\text{O}_3)_u$
{ R : Y, Sm又は希土類元素、M : 3価の原子又は3価と等価な原子価となるような原子の組合せ、 $0 < x \leq 3/2$, $0 < y \leq 3/2$, $0 < z < 5/2$, $0 \leq u \leq 5/2$ } で示される特許請求の範囲第1項に記載の光熱磁気記録膜の製造方法。

3、前記ターゲットが $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x (\text{R}_2\text{O}_3)_y (\text{Fe}_2\text{O}_3)_z (\text{M}_2\text{O}_3)_u$
{ R : Y, Sm又は希土類元素、M : 3価の原子又は3価と等価な原子価となるような原子の組合せ、 $0 < y \leq 3/2$, $1 < (2/3)x + y \leq 3/2$, $3/2 < z \leq 5/2$, $z + u = 5/2$ } で示される特許請求の範囲第1項に記載の光熱磁気記録膜の製造方法。

4、前記ターゲットが $\text{Bi}_a \text{R}_b (\text{Fe,M})_s \text{O}_{12}$ { R : Y, Sm又は希土類元素、M : 3価の原子又は3価と等価な原子価となるような原子の組合せ、 $1.5 < a \leq 9/2$, $2 < (2/3)a + b \leq 3$ } で示される多相共存の焼結体である特許請求の範囲第1項に記載の光熱磁気記録膜の製造方法。

5、前記Mで示される3価の原子又は3価と等価な原子価となる



ような原子の組合せが Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Tl^{3+} 、 $(Co^{2+} + Tl^{4+})$ から成る群より選ばれたいずれか一つである特許請求の範囲第2項ないし第4項に記載の光熱磁気記録膜の製造方法。

6、前記基板が(111)方位の単結晶GGG基板である特許請求の範囲第1項ないし第5項に記載の光熱磁気記録膜の製造方法。

7、前記基板温度が $350 \sim 700^{\circ}C$ である特許請求の範囲第6項に記載の光熱磁気記録膜の製造方法。

8、結晶化することによりBi置換希土類鉄ガーネットとなる非晶質の薄膜を前記基板上に前記スパッタにより形成し、次いで熱処理を行うことにより前記非晶質の薄膜を結晶化させるようにした特許請求の範囲第1項に記載の光熱磁気記録膜の製造方法。

9、前記基板がガラス基板である特許請求の範囲第8項に記載の光熱磁気記録膜の製造方法。

10、前記基板温度が $300 \sim 500^{\circ}C$ である特許請求の範囲第8項に記載の光熱磁気記録膜の製造方法。

11、前記基板温度が $400 \sim 450^{\circ}C$ である特許請求の範囲第8項に記載の光熱磁気記録膜の製造方法。

12、前記熱処理温度が $500 \sim 900^{\circ}C$ である特許請求の範囲第8項に記載の光熱磁気記録膜の製造方法。

13、結晶化することによりBi置換希土類鉄ガーネットとなる非晶質の薄膜を前記基板上に前記スパッタにより形成し、次いで前記非晶質の薄膜上にBiの蒸発を防止するための保護膜を形成し、この後熱処理を行うことにより前記非晶質のBi置換希土類鉄ガーネット薄膜を結晶化させるようにした特許請求の範囲第8項に記載の光熱磁気記録膜の製造方法。

14、前記保護膜が、 SiO_2 膜、 ZnO 膜、 TiO_2 膜、 CeO_2 膜、 Si_3N_4 膜、

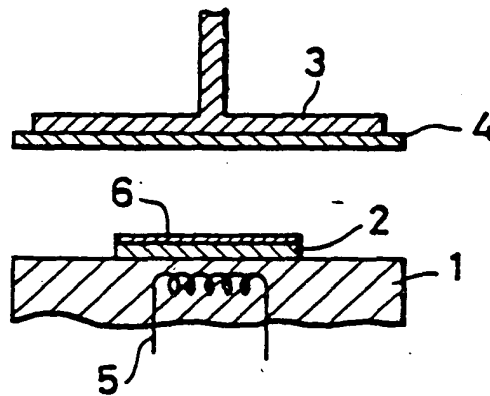
BaF₂膜及びCaF₂膜から成る群より選ばれたいずれか一つである特許請求の範囲第13項に記載の光熱磁気記録膜の製造方法。

15、前記保護膜の膜厚が500Å以上である特許請求の範囲第

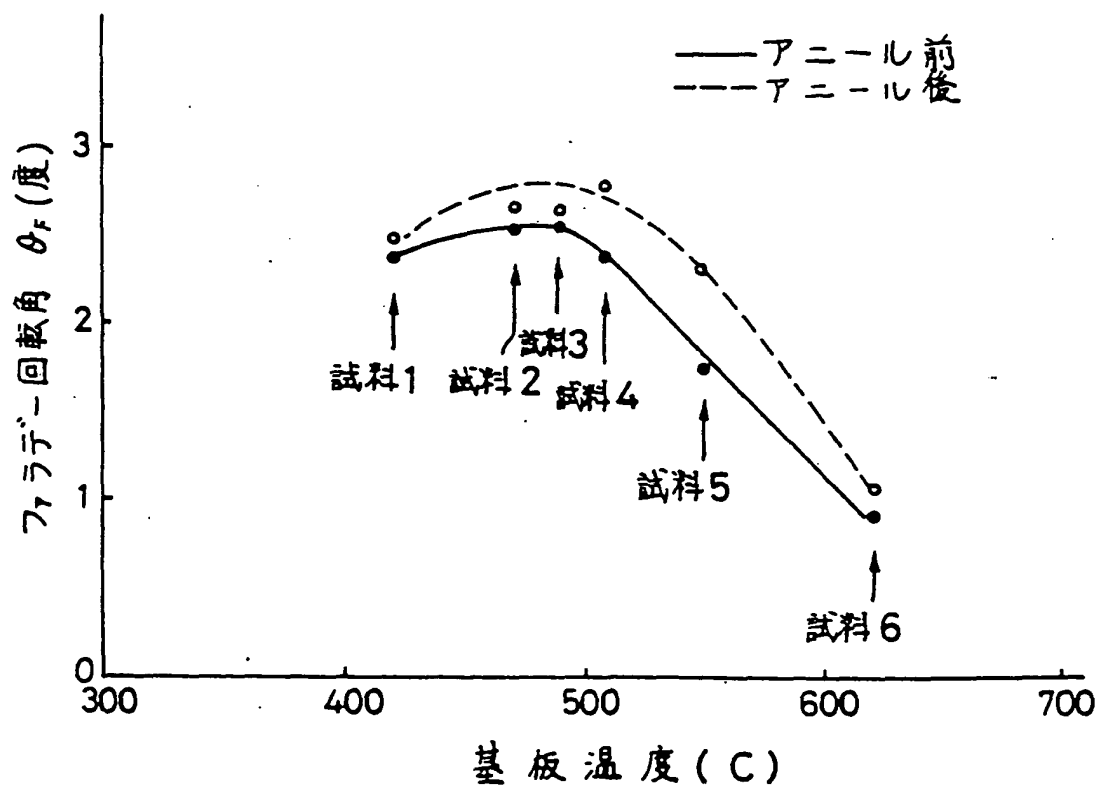
13項に記載の光熱磁気記録膜の製造方法。

1/7

第1図

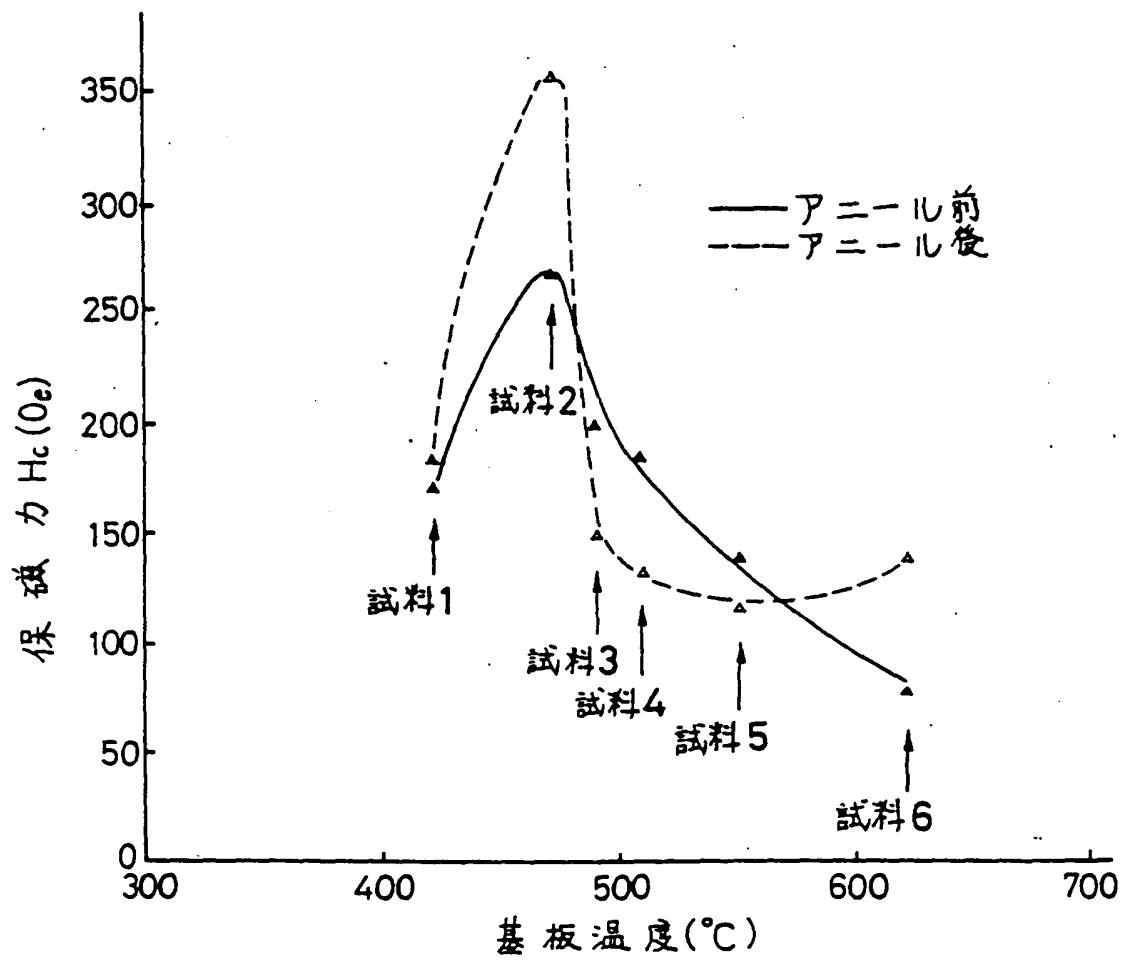


第2図



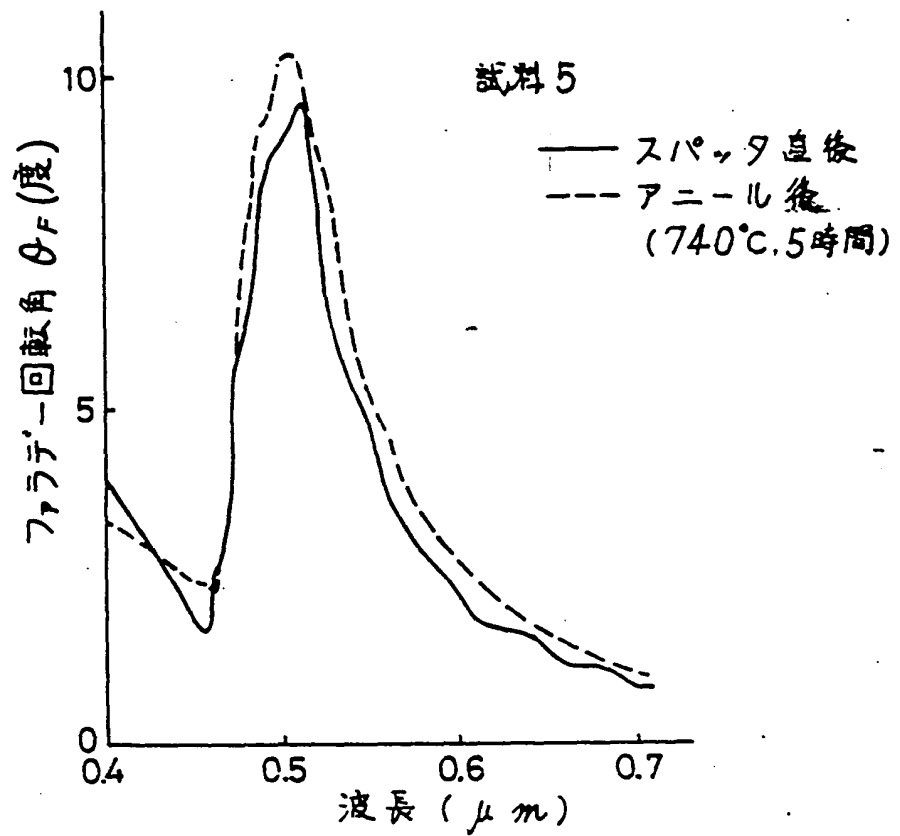
2/7

第 3 図

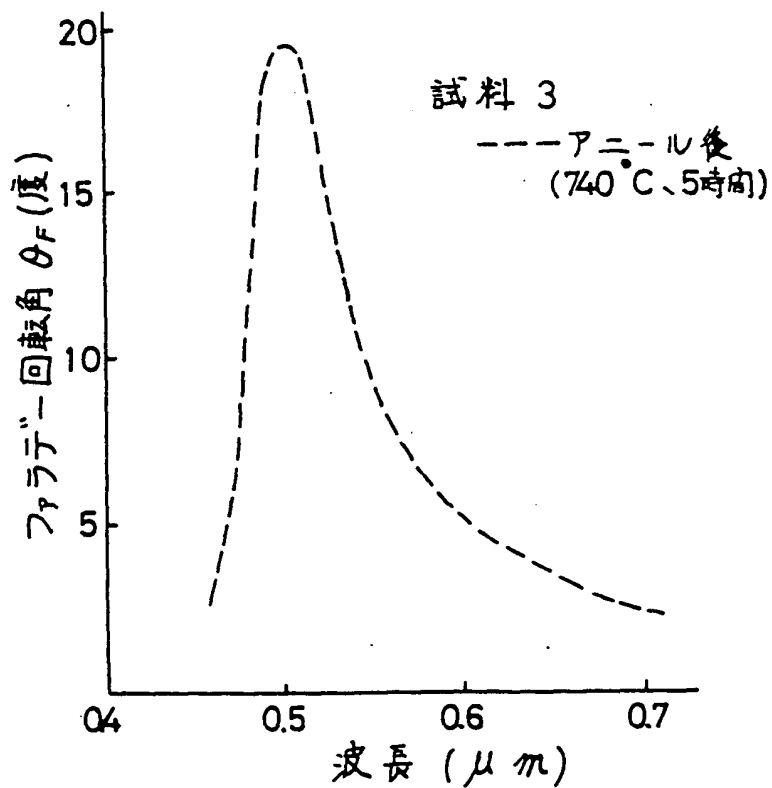


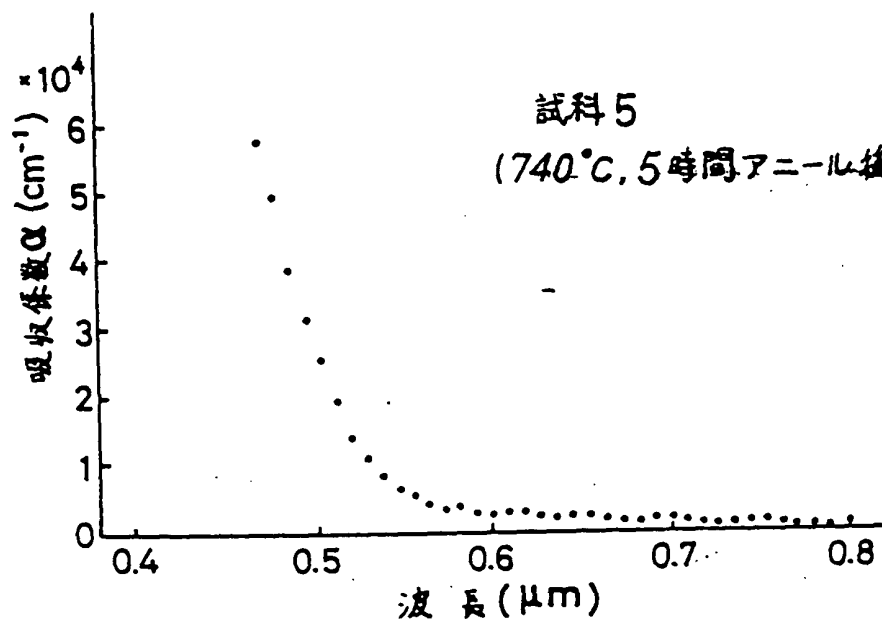
3/7

第4図

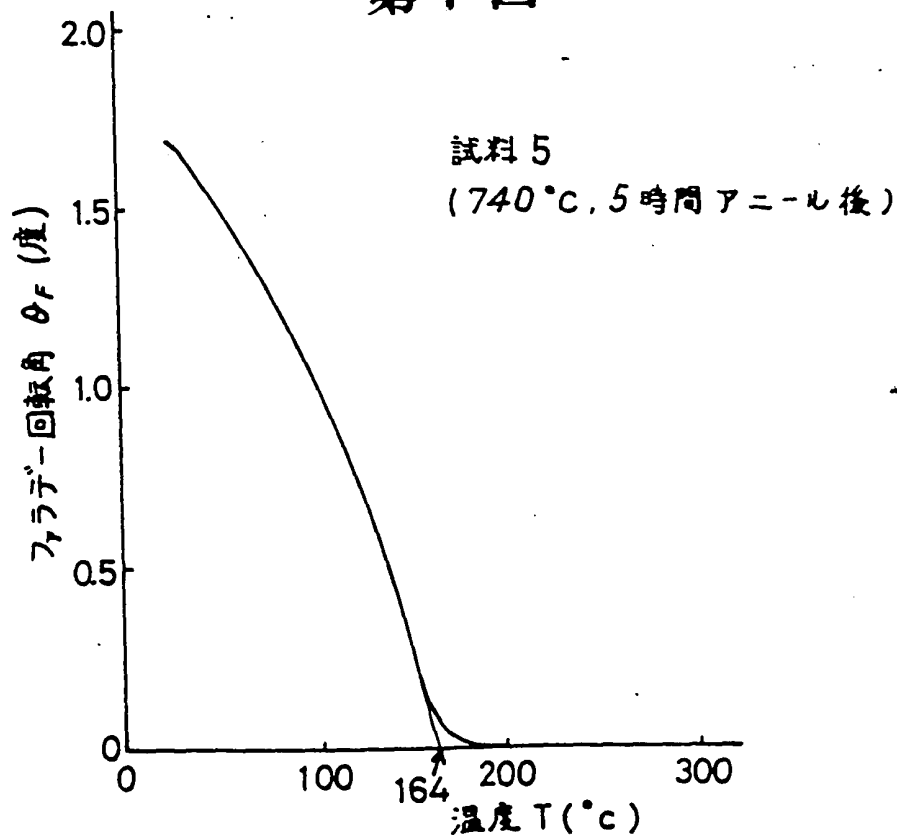


第5図



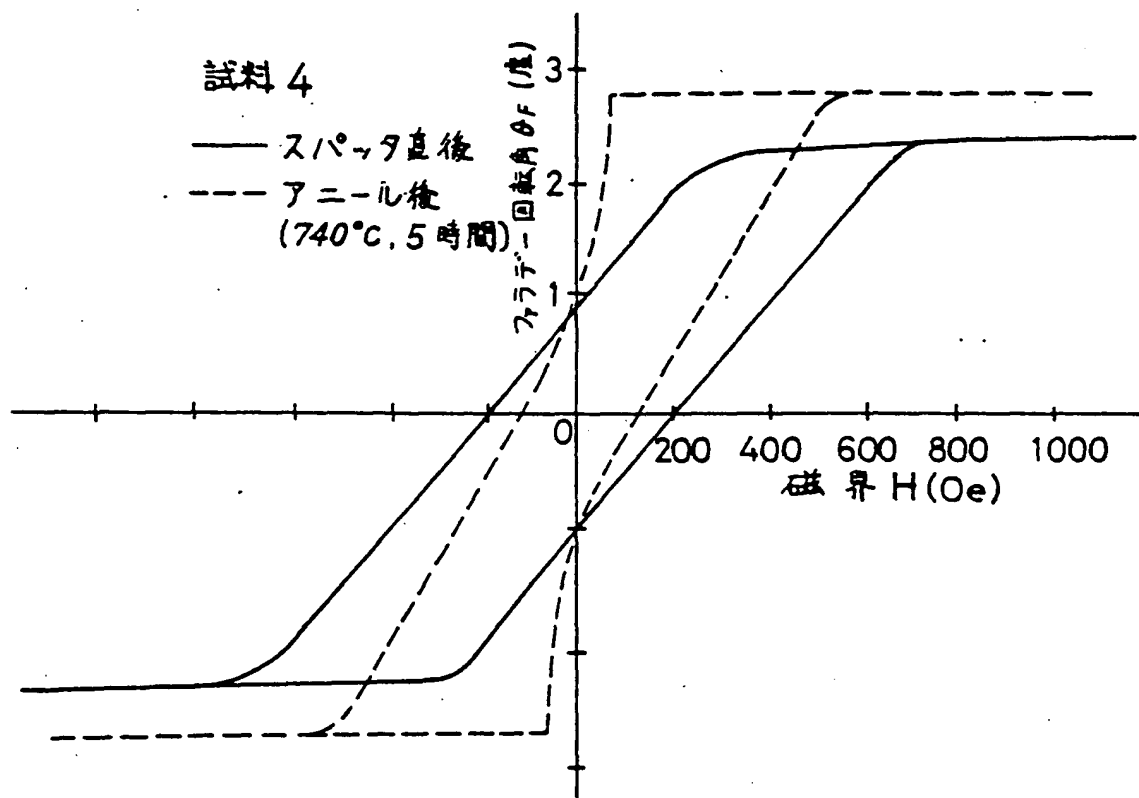
4/7
第6図

第7図



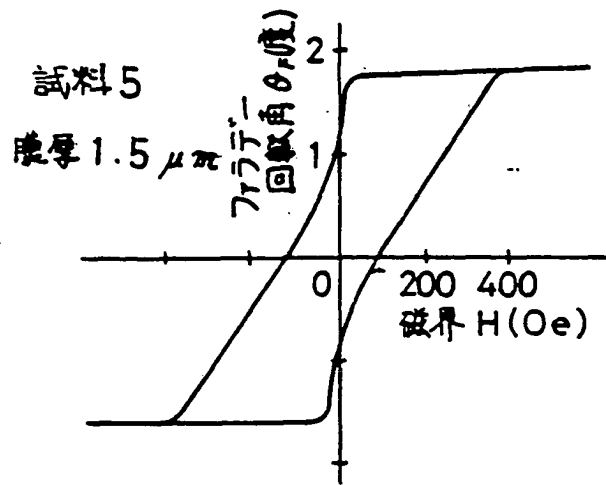
5/7

第 8 図

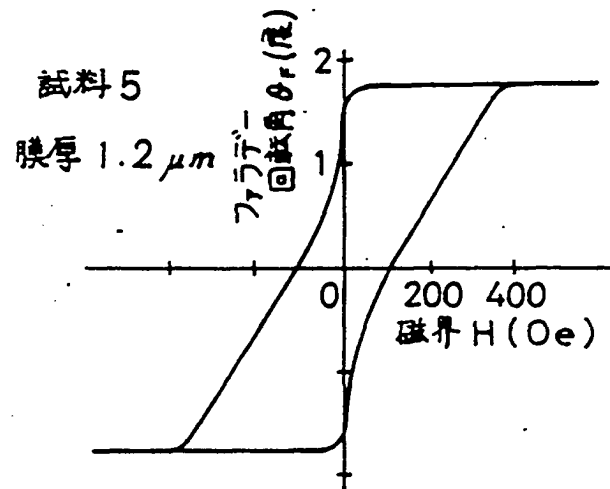


6/7

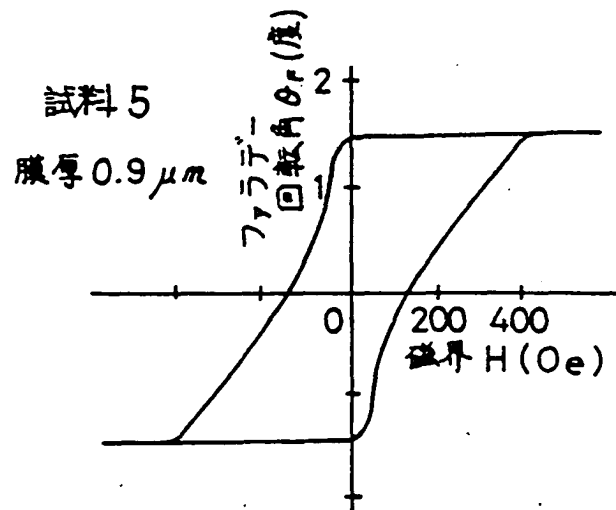
第9図



第10図

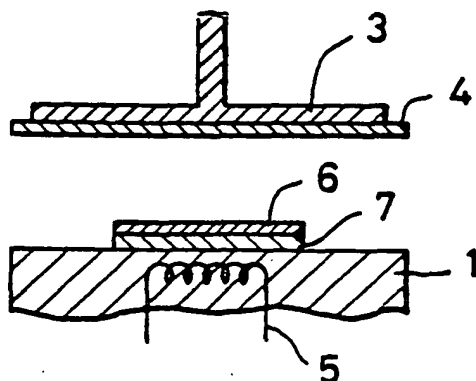


第11図

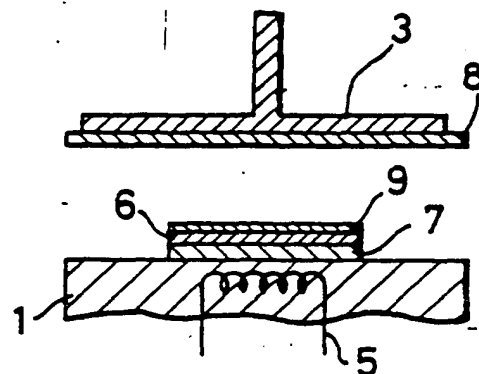


7/7

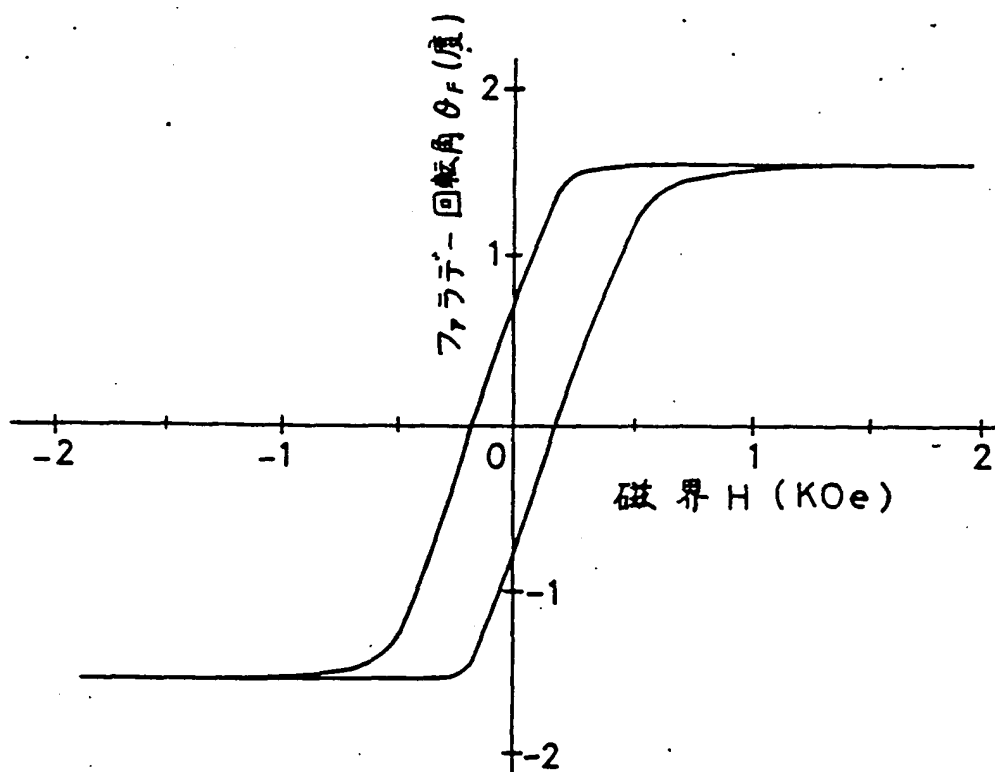
第12図



第14図



第13図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/JP 84/00547

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ¹		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int Cl ⁴ G11B11/10, H01F41/18		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁶		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	G11B11/10, H01F41/18, H01F10/24	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁶		
Jitsuyo Shinan Koho		1962 - 1984
Kokai Jitsuyo Shinan Koho		1971 - 1984
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category ⁷	Citation of Document, ¹⁵ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
X	JP, A, 56-13710 (Nippon Electric Co., Ltd.) 10. February. 1981 (10.02.81) P.4, upper right column, lines 10 to 20 (Family nashi)	1, 6, 7
A	JP, A, 56-13710 (Nippon Electric Co., Ltd.) 10. February. 1981 (10.02.81) P.4, upper right column, lines 10 to 20 (Family nashi)	2-5
A	JP, A, 50-26096 (Hitachi, Ltd.) 18. March. 1975 (18.03.75) P.3, lower left column, line 16 to lower right column, line 4 (Family nashi)	1-7
A	JP, A, 50-20300 (Hitachi, Ltd.) 4. March, 1975 (04.03.75) P.3, lower left column, line 16 to lower right column, line 12 (Family nashi)	1-7
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹ Special categories of cited documents: ¹⁸</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ²		Date of Mailing of this International Search Report ³
February 1, 1985 (01.02.85)		February 18, 1985 (18.02.85)
International Searching Authority ¹		Signature of Authorized Officer ¹⁹
Japanese Patent Office		

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC)		
Int Cl ⁴ G11B11/10, H01P41/18		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
I P O	G11B11/10, H01P41/18, H01P10/24	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1962-1984年		
日本国公開実用新案公報 1971-1984年		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー *	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	JP, A, 56-13710 (日本電気株式会社) 10. 2月. 1981 (10. 02. 81) 第4ページ右上欄第10-20行 (ファミリーなし)	1, 6, 7
A	JP, A, 56-13710 (日本電気株式会社) 10. 2月. 1981 (10. 02. 81) 第4ページ右上欄第10-20行 ファミリーなし)	2-5
A	JP, A, 50-26096 (株式会社 日立製作所) 18. 3月. 1975 (18. 03. 75) 第3ページ左下欄第 16行-右下欄第4行 (ファミリーなし)	1-7
A	JP, A, 50-20300 (株式会社 日立製作所) 4. 3月. 1975 (04. 03. 75) 第3ページ左下欄第 16行-右下欄第12行 (ファミリーなし)	1-7
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日 の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願 と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のた めに引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規 性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文 献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性 がないと考えられるもの</p> <p>「&」 同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
01. 02. 85	18.02.85	
国際調査機関	権限のある職員	5 1 8 4 2 1
H 本 国 特 許 庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	高 橋 泰 史